Der Reaktionsmechanismus der photochemischen Umwandlung von *o*-Nitrobenzaldehyd zu *o*-Nitrosobenzoesäure im ultravioletten Lichte

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

Von

Karl G. Zimmer

aus Breslau

Tag der Promotion: 27. Juli 1934

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juni 1934

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Leipzig 1933

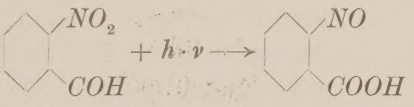
386

Referent: Prof. Dr. Bodenstein
Korreferent: Prof. Dr. Friedrich

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus der „Zeitschrift für physikalische Chemie“
Abteilung B. Band 23, Seite 239—255. 1933
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig

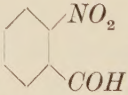
Einleitung.

Die photochemische Umwandlung von *o*-Nitrobenzaldehyd zu *o*-Nitrosobenzoesäure ist seit ihrer Entdeckung durch CIAMICIAN und SILBER[1]) Gegenstand vieler Arbeiten[2]) gewesen. Nach den Anschauungen der Entdecker sollte die Photomerisation intramolekular nach dem Schema:  verlaufen. Da bei dieser Annahme der Primärvorgang der photochemischen Reaktion direkt zu der der Messung zugänglichen Verbindung zu führen schien, konnte man den Gütefaktor (Anzahl der gebildeten Moleküle je Quant absorbierter Energie) gleich Eins erwarten. Die sehr eingehenden Messungen von F. WEIGERT und Mitarbeitern[3]) ergaben jedoch stets einen nahe bei 0·5 gelegenen Gütefaktor. Zur Erklärung dieses Befundes entwickelten WEIGERT und Mitarbeiter eine Theorie, die die Erklärung im Mechanismus der Lichtabsorption suchte. Hiergegen

[1]) G. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2040. 1901. [2]) L. DE BRUIN und C. L. JUNGIUS, Rec. Trav. chim. **22**, 298. 1903. A. KAILAN, Monatsh. Ch. **33**, 1305. 1912; **33**, 1361. 1912. Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1628. 1913. F. WEIGERT und L. KUMMERER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1207. 1913; **46**, 1884. 1913. L. KUMMERER, Diss., Berlin 1914. [3]) F. WEIGERT und L. BRODMANN, Trans. Farad. Soc. **21**, 453. 1926. Z. physikal. Ch. **120**, 24. 1926. F. WEIGERT und L. PRUCKNER, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 775. 1931. F. PRUCKNER, Diss., Leipzig 1931.

wurde unter anderem von BOWEN[1]) Einspruch erhoben. Eine weitere Deutungsmöglichkeit brachte TANASESCU[2]), der auf Grund seiner Versuche annahm, dass der *o*-Nitrobenzaldehyd kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier im Gleichgewicht stehender Tautomerer sei. Auch gegen diese Ansicht wurden Einwände geltend gemacht. So bestand ein Widerspruch zu der von WEIGERT[3]) gefundenen Konzentrationsunabhängigkeit des Umsatzes. Auch zeigten H. GILMAN und R. E. FOTHERGILL[4]) sowie F. ARNDT[5]), dass die von TANASESCU ausgeführten Versuche wenig beweisend sind. Einen anderen Weg zur Deutung beschritt R. WEGSCHEIDER[6]), der die Möglichkeit einer partiellen Deaktivierung der durch das Licht angeregten Moleküle betonte. Da somit erhebliche Verschiedenheiten zwischen den Auffassungen der Bearbeiter des Problems bestanden, schien es uns zweckmässig, auf Grund eigener Experimente zu versuchen, die in der Literatur vorliegenden Angaben zu prüfen und so vielleicht zu einer befriedigenden Klärung des sich scheinbar widersprechenden Materials zu kommen. Hierbei ergab sich als zweite und wesentliche Aufgabe der Arbeit, den Mechanismus der Reaktion genauer zu untersuchen.

Die Konstitution des *o*-Nitrobenzaldehyds.

Neben den oben schon erwähnten chemischen Untersuchungen über die Konstitution des *o*-Nitrobenzaldehyds wurde auch auf physikalischem Wege versucht, zu zeigen, dass die von TANASESCU gemachte Annahme des Gleichgewichtes zweier Tautomerer nicht sehr wahrscheinlich ist. So bestimmten J. J. POSTOWSKY und B. K. UPAROW[7]) den Wert des Parachors, der mit dem unter Annahme der üblichen Formel  berechneten Wert gut übereinstimmt. Ein anderer Weg bietet sich in der Untersuchung des Absorptionsspektrums. Dieses wurde von PURVIS und MACCLELAND[8]) und später von WAL-

[1]) BOWEN, HARTLEY, SCOTT, WATTS, J. chem. Soc. London **125**, 1218. 1924. [2]) J. TANASESCU, Bl. Soc. chim. France (4) **49/50**, 1443. 1926; (4) **41**, 1497. 1927; (4) **43**, 1117. 1929. [3]) F. WEIGERT, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 367. 1932. [4]) H. GILMAN und R. E. FOTHERGILL, J. Am. chem. Soc. **49**, 2815. 1927. Bl. Soc. chim. France (4) **45**, 1132. 1929. [5]) F. ARNDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1125. 1928. [6]) R. WEGSCHEIDER, Monatsh. Ch. **52**, 68. 1929; **62**, 101. 1933. [7]) J. J. POSTOWSKY und B. K. UPAROW, Zurnal Russkago **61**, 719. 1929. [8]) PURVIS und MACCLELAND, J. chem. Soc. London **103**, 1088. 1913.

JASCHKO und BOLTINA[1]) sowohl im Dampf als auch in verschiedenen Lösungsmitteln studiert. Man fand jedoch stets ein Kontinuum, aus dem man nichts über die Konstitution aussagen konnte. Da nun einerseits der von TANASESCU angenommene Vierring[2]) sich höchstwahrscheinlich in der Absorptionskurve irgendwie ausprägt, andererseits das Gleichgewicht vielleicht mit der Temperatur verschoben werden kann, untersuchte C. JANSSEN[3]) die Temperaturabhängigkeit einiger Wellenlängen im ultravioletten Gebiet und fand eine Abnahme der Absorption mit steigender Temperatur. Dies ist jedoch noch nicht beweisend für das fragliche Gleichgewicht, denn für sehr viele Stoffe werden die Absorptionskurven mit steigender Temperatur flacher. Zur Klärung dieser Frage ist es günstiger, ein Spektralgebiet zu benutzen, in dem nicht ein Kontinuum, sondern möglichst scharfe Absorptionsbanden vorliegen. Dies ist für den *o*-Nitrobenzaldehyd der Bereich zwischen 0·8 und 5 μ.

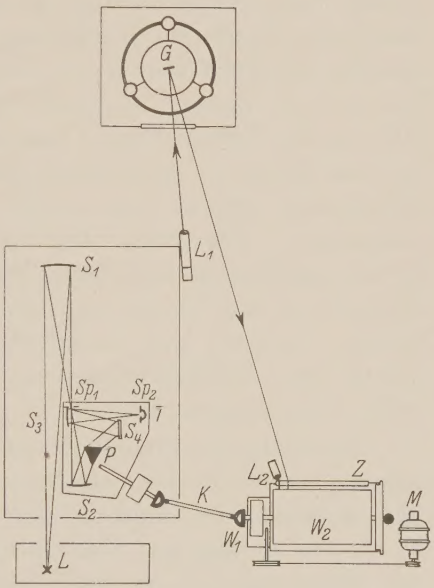


Fig. 1.

Für die Absorptionsmessungen wurde ein selbstregistrierendes Ultrarotspektrometer benutzt, das nach den Angaben von Prof. W. FRIEDRICH in den Werkstätten von Dr. C. LEISS erbaut worden ist. Der NERNST-Stift L (Fig. 1) wird durch den Stahlspiegel S_1 auf dem Eintrittsspalt Sp_1 abgebildet. Von Sp_1 gelangt die Strahlung über den Hohlspiegel S_2 zum Steinsalzprisma P, das sich in der Stellung kleinster Ablenkung befindet. Diese bleibt für alle Einfallswinkel durch den WADSWORTH-Spiegel S_4 erhalten. Das von S_4 reflektierte Licht wird durch den Hohlspiegel S_3 auf den in seinem Brennpunkt befindlichen Spalt Sp_2 der MOLLschen linearen Thermo-

[1]) WALJASCHKO u. BOLTINA, Zurnal Russkago **46**, 1776. 1914. [2]) J. TANASESCU. Bl. Soc. chim. Franc. (4) **43**, 1117. 1929. [3]) C. JANSSEN, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 241. 1932.

säule T konzentriert. Der NERNST-Stift und das Spektrometer sind in getrennten Blechkästen angeordnet, um falsche Strahlung fernzuhalten und die Einstellung eines Wärmegleichgewichtes zu fördern. Die Thermosäule ist mit einem MOLLschen Galvanometer G verbunden, das mit einer aperiodischen Dämpfung durch einen Elektromagneten versehen ist. Auch das Galvanometer steht in einem Blechkasten auf einer JULIUSschen Aufhängung mit Öldämpfung.

Um die verschiedenen Spektrallinien zu erhalten, wird das Prisma P mittels eines Elektromotors M mit regelbarer Geschwindigkeit geschwenkt. Durch ein Kardangestänge K ist die Antriebsachse des Prismas mit der Walze W_1 der Registriervorrichtung starr gekuppelt. Der von der Lampe L_1 herrührende Lichtzeiger des Galvanometers fällt auf die Zylinderlinse Z und wird als feiner Lichtpunkt auf dem um die Walze W_2 gewickelten photographischen Papier abgebildet. Gleichzeitig wird noch ein zweiter Lichtstrahl — vom Lämpchen L_2 kommend — abgebildet. Der Strom, der L_2 speist, wird durch ein an W_1 angebrachtes Schaltwerk jeweils kurzzeitig unterbrochen, wenn die Stellung des Prismas einer bestimmten geeichten Wellenlänge entspricht. Dadurch wird unterhalb der Kurve der Galvanometerausschläge eine Wellenlängenteilung in Form einer unterbrochenen geraden Linie aufgezeichnet.

Nach längerer Einbrennzeit wies der NERNST-Stift, der aus einer grossen Akkumulatorenbatterie von 220 Volt betrieben wurde, eine gute Konstanz der Intensität auf. Der Nullpunkt des Galvanometers wurde am Anfang und Ende jeder Messung durch kurzes Abdecken der Strahlungsquelle aufgezeichnet. Die rasche Einstellung auf den Nullstrich war gleichzeitig ein Beweis für das genügend trägheitslose Arbeiten der Thermosäule. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Dispersion der Apparatur.

Tabelle 1.

Gebiet	Spektralbereich je Spaltbreite
0·80 — 0·90 μ	0·024 μ
0·90 — 1·00 μ	0·044 μ
1·00 — 1·50 μ	0·055 μ
1·50 — 5·00 μ	0·22 μ

Zur Untersuchung diente eine $^1/_{10}$ mol. Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd in reinstem Tetrachlorkohlenstoff, der in diesem Spektralbereich selbst nicht absorbiert und daher ein besonders geeignetes

Lösungsmittel darstellt. Die Lösung befand sich in einer Quarzküvette mit planparallelen Wänden. Die Messung erfolgte in der Weise, dass auf je einen Bogen die Kurven für Lösung und Lösungsmittel bei Zimmertemperatur (25°) und dann bei höherer Temperatur (70°) aufgenommen wurden. Aus den registrierten Galvanometerausschlägen (Mittel von drei Messungen, Schwankungsbreite 6 bis 8 %) wurde die prozentuale Absorption berechnet und in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Eine Berechnung der Extinktionskoeffizienten war für den vorliegenden Zweck nicht erforderlich, da bei beiden Temperaturen dieselbe Lösung angewandt wurde. Fig. 2 zeigt, dass eine wesentliche Veränderung des Spektrums mit der Temperatur nicht stattfindet. Auch der spektroskopische Befund gibt somit keine Anhaltspunkte, aus denen man auf das Vorliegen eines tautomeren Gleichgewichtes schliessen könnte.

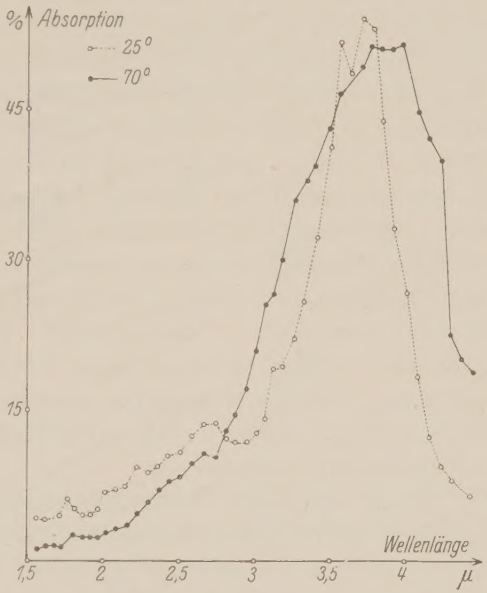


Fig. 2.

Da, wie oben erwähnt wurde, die Ergebnisse chemischer Arbeiten gegen die Hypothese des Gleichgewichtes und die physikalischen Untersuchungen (Parachorbestimmung und Absorptionsmessungen) keineswegs dafür sprechen, ist anzunehmen, dass kein Gleichgewicht zweier Tautomeren vorliegt, sondern dass der *o*-Nitrobenzaldehyd ein einheitlicher Körper ist. Infolgedessen ist es auch nicht gut möglich, den von F. Weigert gefundenen zu kleinen Gütefaktor durch Annahme eines solchen Gleichgewichtes zu erklären.

Zur Frage einer spezifischen Wirkung des polarisierten Lichts.

Zu seiner Deutung wurde von F. Weigert und seinen Mitarbeitern im Anschluss an ihre umfangreichen experimentellen Untersuchungen über die photochemische Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds in

acetonischen Lösungen angenommen[1]), „dass diese Anomalie in Beziehung zu den anisotropen Eigenschaften des *o*-Nitrobenzaldehyds und seiner Assoziationskomplexe mit Aceton steht". Eine experimentelle Stütze für diese Annahme scheinen die Ergebnisse von M. Padoa[2]) zu bieten, der *o*-Nitrobenzaldehydkristalle unter dem Polarisationsmikroskop bestrahlte und feststellte, dass sich die Kristalle je nach ihrer Orientierung zur Polarisationsebene verschieden schnell umsetzen. Dagegen sprechen die Befunde von Bowen, Hartley, Scott und Watts[3]), die *o*-Nitrobenzaldehydkristalle mit gewöhnlichem und polarisiertem Licht bestrahlten und fanden, dass die Umsätze im selben Verhältnis stehen wie die eingestrahlten Intensitäten. In dieser Arbeit wird auch schon darauf hingewiesen, die Ergebnisse von Padoa könnten durch die Annahme eines Dichroismus der *o*-Nitrobenzaldehydkristalle erklärt werden. Die von Padoa bestrahlten Kristalle waren so dünn, dass nicht alles, und daher infolge des Dichroismus in der einen Schwingungsrichtung mehr Licht absorbiert wurde als in der anderen. Es müssen sich somit manche Kristalle infolge der durch ihre räumliche Orientierung bedingten grösseren Absorption schneller umsetzen, wenn man sie mit polarisiertem Licht bestrahlt. Es wurde daher versucht, den Dichroismus experimentell nachzuweisen.

Nach vielfachen Kristallisationsversuchen mit zahlreichen Lösungsmitteln (Äthylalkohol, Methylalkohol, Benzol, Hexan und anderes) gelang es, gut ausgebildete Kristalle aus Eisessig zu erhalten. Die Kristallform entspricht der von M. Padoa beschriebenen: Lange prismatische Nadeln von rechteckigem Querschnitt und weiss-gelblicher Farbe. Die Kristalle sind anfangs glasklar durchsichtig, werden aber an der Luft nach einiger Zeit trüb. Das Kristallisieren und die nachfolgend beschriebenen Beobachtungen wurden in völliger Dunkelheit ausgeführt.

Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe *Q* in einem lichtdichten Kasten (Fig. 3). Aus ihrer Strahlung konnte mittels eines grossen Quarzmonochromators *M* die gewünschte Farbe ausgesondert werden. Das Licht gelangte vom Austrittsspalt durch eine Quarz-

[1]) F. Weigert und L. Brodmann, Trans. Farad. Soc. **21**, 453. 1926. Z. physikal. Ch. **120**, 24. 1926. F. Weigert und L. Pruckner, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 775. 1931. F. Pruckner, Diss., Leipzig 1931. [2]) M. Padoa, Atti Linc. (5) **28**, 372. 1919. [3]) Bowen, Hartley, Scott, Watts, J. chem. Soc. London **125**, 1218. 1924.

linse und ein Reflexionsprisma direkt in den ABBEschen Beleuchtungsapparat A eines umgelegten grossen Polarisationsmikroskopes von R. Fuess. Auf einem Objektträger war der zu untersuchende Kristall K befestigt. Polarisator und Analysator waren entfernt. An Stelle des gewöhnlichen Okulars benutzten wir ein Dichroiskopokular, das die Firma R. Fuess (Berlin-Steglitz) liebenswürdigerweise für diese Untersuchung zur Verfügung stellte. Dieses Okular enthält eine rechteckige Blende B und einen Kalkspatkristall S, der das einfallende Licht in zwei senkrecht zueinander polarisierte Bündel zerlegt, die als scharf begrenzte, dicht nebeneinanderliegende Rechtecke durch die unmittelbar vor dem Auge befindliche Lupe L betrachtet werden.

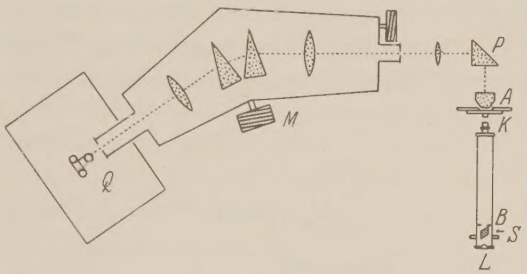


Fig. 3.

Die beiden Bilder eines Gegenstandes sind im allgemeinen einander gleich und zeigen nur dann Verschiedenheiten, wenn das Objekt für die einzelnen Schwingungsrichtungen des einfallenden Lichtes verschieden durchlässig ist, d. h. wenn es dichroitisch oder pleochroitisch ist. Bei weissem Licht äussert sich dies in einer verschiedenen Färbung, bei monochromatischem Licht in verschiedener Helligkeit der Bilder.

Mit dieser Apparatur wurden *o*-Nitrobenzaldehydkristalle verschiedener Dicke untersucht. Es ergab sich, dass die beiden Bilder bei den Wellenlängen 436 und 405 mμ deutlich verschieden sind. Bei längeren Wellen ist die Absorption so schwach, dass eine Verschiedenheit der Absorptionskoeffizienten nicht feststellbar ist. Kürzere Wellen konnten mit der Glasoptik des Mikroskopes nicht untersucht werden. Es wurde darauf versucht, die subjektive Beobachtung durch eine objektive Methode zu vervollkommnen, derart, dass die beiden Bilder gleichzeitig mikrophotographiert werden sollten. Es konnten jedoch genügende Belichtungszeiten nicht erzielt werden, da sich die Kristalle wegen der intensiven Bestrahlung so rasch umsetzten, dass sie bald undurchsichtig wurden.

Diese Beobachtungen geben eine ausreichende Erklärung für die Befunde von M. Padoa. Sie widerlegen nicht, dass daneben noch eine spezifische Wirkung des polarisierten Lichtes vorliegt, doch erscheint uns nach Massgabe der bisher vorliegenden experimentellen Tatsachen die Annahme einer solchen spezifischen Wirkung im Falle des *o*-Nitrobenzaldehyds nicht dringend erforderlich.

Photoelektrischer Effekt, Fluoreszenz, Energiedissipation.

Nachdem in den beiden vorigen Abschnitten gezeigt worden ist, dass keine Veranlassung vorliegt, ein tautomeres Gleichgewicht zur Erklärung der zu kleinen Quantenausbeute heranzuziehen und dass das bisher vorliegende experimentelle Material noch keine sichere Grundlage für eine Erklärung aus den anisotropen Eigenschaften des *o*-Nitrobenzaldehyds bietet, sollen im folgenden einige andere Mögichkeiten im näheren besprochen werden.

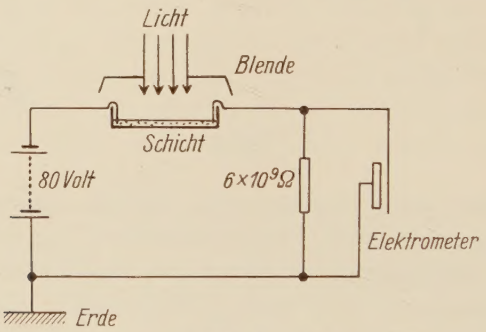


Fig. 4.

Das kontinuierliche Absorptionsspektrum lässt es durchaus als denkbar erscheinen, dass als Primärakt eine Abspaltung von Elektronen erfolgt, d. h. dass im *o*-Nitrobenzaldehyd ein lichtelektrischer Effekt auftritt. Zur Untersuchung dieser Frage wurde die übliche Methode zum Nachweis des inneren lichtelektrischen Effektes benutzt. Auf den Boden eines Glasgefässes wurde eine 3 mm dicke Schicht *o*-Nitrobenzaldehyd aufgebracht, in die zwei Elektroden hineinragten, von denen eine mit einem Pol einer 80-Volt-Batterie verbunden war. Der andere Pol der Batterie war geerdet (siehe Fig. 4). Die andere Elektrode war einerseits mit dem Faden eines hochempfindlichen Elektrometers verbunden, andererseits über einen Widerstand von $6 \cdot 10^9$ Ohm geerdet. Der durch den *o*-Nitrobenzaldehyd fliessende

Strom wurde durch die mit Hilfe des Elektrometers gemessene Potentialdifferenz bestimmt, die der Strom beim Durchfliessen des bekannten Hochohmwiderstandes an dessen Enden erzeugte. Bei bekannter Spannung der Batterie ergab sich der Widerstand der unbelichteten *o*-Nitrobenzaldehydschicht bei Zimmertemperatur zu $1{\cdot}3 \cdot 10^{11}$ Ohm. Nun wurde die Schicht mit dem gesamten Licht einer gut eingebrannten Quarzquecksilberlampe belichtet, und dabei wieder die Potentialdifferenz gemessen. Der Wert war genau derselbe. Daraus folgt, dass der lichtelektrische Strom, falls er überhaupt auftritt, kleiner als $6 \cdot 10^{-10}$ A ist. Da die bei der Bestrahlung auffallende Energie der Linie 313 mμ nach den unten angegebenen Messungen $1{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$ cal/sec · cm^2 betrug, müsste, wenn auch nur ein Zehntel davon zur Abspaltung von Photoelektronen verwendet würde, der Strom mindestens 10^{-8} A betragen; denn in diesem Wellenlängengebiet ist die lichtelektrische Ausbeute[1]) ungefähr 1 Coulomb/cal. Da die gesamte eingestrahlte Energie viel grösser war, andererseits die Stromstärke unterhalb 10^{-10} A liegen muss, können nennenswerte Energiemengen durch den möglicherweise auftretenden lichtelektrischen Effekt nicht verlorengehen.

Ähnlich verhält es sich mit der Fluorescenz. Es wurde sowohl fester, wie geschmolzener *o*-Nitrobenzaldehyd mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlängen (Tabelle 2) beleuchtet und dabei jeweils die auftreffende Energie mittels einer Thermosäule gemessen. Bei jeder dieser Messungen übersteigt die eingestrahlte Energie die Lichtempfindlichkeit des gut dunkeladaptierten Auges[2]) (bei 540 mμ etwa 10^{-17} cal/sec) um viele Zehnerpotenzen, so dass eine auftretende Fluorescenz hätte sicher wahrgenommen werden müssen. Daher kann auch Fluorescenz nicht zur Erklärung der zu kleinen Quantenausbeute dienen.

Tabelle 2.

Wellenlänge in mμ	366	336	313	297	254
Energie 10^{-8} cal/sec · cm^2	13·5	1·95	13·4	2·98	3·28

Es liegen jedoch noch andere Möglichkeiten des Energieverlustes vor. Bei photochemischen Reaktionen, die einen Gütefaktor kleiner als Eins aufweisen, liegt es nahe, anzunehmen, dass ein Teil der absorbierten Energie in Stössen zweiter Art (Klein-Rosseland) dissi-

[1]) B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, S. 324. [2]) W. Noddack, Handb. d. Physik, Bd. 23/I, S. 351.

piert wird. Diese Möglichkeit wurde von R. Wegscheider[1]) in zwei umfangreichen theoretischen Arbeiten untersucht. Hierbei kam Wegscheider zu dem Ergebnis, dass sich alle Befunde von Weigert und Mitarbeitern durch die Annahme einer teilweisen Inaktivierung der durch das Licht aktivierten Molekeln erklären lassen. Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass nach der Ansicht von J. Franck[2]) der Gütefaktor $\gamma = 1$ gar nicht zu erwarten ist, weil alle Messungen nicht sehr weit von der langwelligen Grenze entfernt liegen. Nun findet, wie das sehr umfangreiche Material der lichtelektrischen und photochemischen Messungen zeigt, niemals der vom Einsteinschen Gesetz geforderte lineare Anstieg der Ausbeute je cal absorbierter Energie bis zum senkrechten Abfall an der langwelligen Grenze statt, sondern die Kurve biegt schon vorher um und fällt dann mehr oder weniger steil ab. Eine Entscheidung, ob etwa die bisher gemessenen Werte der Quantenausbeute auf dem wegen der Nähe der langwelligen Grenze gekrümmten Teil der Kurve liegen, kann man schwer fällen. F. Weigert glaubt, dies verneinen zu müssen, da die Konstanz des Gütefaktors ($\gamma = 0{\cdot}5$) bei 436, 405, 366 und 313 mμ einen sehr grossen Krümmungsradius erfordern würde. Es wäre daher wünschenswert, die Untersuchung auf noch kürzere Wellen auszudehnen. Dies stösst jedoch auf grosse experimentelle Schwierigkeiten, da monochromatisches Licht genügender Intensität in diesem Bereich nicht zur Verfügung steht. Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen, ausgehend von der Annahme, dass als Primärvorgang eine Photodissoziation eintrete, und dass dabei vom *o*-Nitrobenzaldehyd abgespaltener Sauerstoff sich an einem Rekombinationsvorgang beteiligen könne. Dazu musste der Primärvorgang untersucht werden, da eine derartige Rekombination bei einem intramolekularen Vorgang unmöglich erscheint.

Untersuchungen über den Primärvorgang.

Wie schon erwähnt, wurden die Absorptionsspektren des *o*-Nitrobenzaldehyddampfes im ultravioletten Spektralgebiet stets als Kontinua gefunden. Das bedeutet, dass als Primärakt Dissoziation des Moleküls eintritt. Damit liegt die Frage nach der Art der Bruchstücke nahe. Hierüber wurden von G. Kögel[3]) Versuche angestellt, über die jedoch nur ganz kurz berichtet wird. Er fand, dass durch die Be-

[1]) R. Wegscheider, Monatsh. Ch. **52**, 68. 1929; **62**, 101. 1933. [2]) J. Franck, Z. physikal. Ch. **120**, 214. 1926. [3]) G. Kögel, Z. wiss. Phot. **24**, 216. 1926.

strahlung Sauerstoff gebildet wird. Da keine nähere Beschreibung der Versuche gegeben wird, und unter anderem die Fehlermöglichkeiten durch Ozonbildung von im Lösungsmittel gelösten Sauerstoff recht grosse sind, wurden die Versuche noch einmal mit den verschiedensten Lösungsmitteln wiederholt und alle Fehlerquellen durch Blindversuche nach Möglichkeit geprüft.

In verschiedenen teils wasserfreien, teils wasserhaltigen Lösungsmitteln (Tabelle 3) wurden gesättigte Lösungen von *o*-Nitrobenzaldehyd, Pyrogallol (das als Sauerstoffacceptor dienen sollte) und einem Gemisch beider hergestellt. Die Lösungsmittel waren, um sie von gelöstem Luftsauerstoff zu befreien, vorher gründlich ausgekocht worden. Die Lösungen wurden alle gleichzeitig mit dem Licht einer

Tabelle 3.

Lösungsmittel	Aldehyd	Pyrogallol	Gemisch
Pulver, trocken	11) Grünfärbung	12) Unverändert	13) Braunfärbung
Schmelze	21) „	22) „	23) „
Alkohol 96%	31) „	32) Gelbfärbung	33) „
Aceton techn.	41) „	42) „	43) „
Xylol	51) „	52) Unverändert	53) „
Hexan, reinst	61) Trübung	62) „	63) „
Petroläther.	71) „	72) „	73) „
Chloroform	81) Grünfärbung	82) Schmutz. Rot	83) Schmutz. Rot
Tetrachlorkohlenstoff	91) „	92) Gelbfärbung	93) Braunfärbung

Quarzquecksilberlampe $^1/_2$ Stunde bestrahlt. Die Zusammenstellung der Ergebnisse zeigt, dass in wasserfreien Lösungsmitteln [52, 62, 72][1]) das Pyrogallol allein unverändert bleibt, d. h. dass keine Oxydation durch von der Lampe erzeugtes Ozon erfolgt. In wasserhaltigen Lösungsmitteln (32, 42, 92] tritt eine leichte Gelbfärbung des Pyrogallols auf, die jedoch in jedem Falle nur einen geringen Bruchteil der im Gemisch erzeugten, bei allen Versuchen [13 bis 93] gleichmässig starken Braunfärbung ausmacht. Die Gelbfarbung in wasserhaltigen Lösungsmitteln möchten wir durch Oxydationswirkung spurenweise erzeugten Wasserstoffsuperoxyds erklären. Die Versuche mit Chloroform [81, 82, 83] fallen (wahrscheinlich wegen der eigenen photochemischen Umsetzung des Chloroforms) völlig heraus. Die Trübung der reinen *o*-Nitrobenzaldehydlösungen [61, 71] beruht darauf, dass

[1]) Die Zahlen in eckigen Klammern bedeuten die in Tabelle 3 angegebenen Versuchsnummern.

in Hexan und Petroläther die gebildete *o*-Nitrosobenzoesäure ausfällt, während sie bei den anderen Versuchen [11, 21, 31, 41, 51, 91] grün in Lösung geht. Wenn aus diesen Versuchen schon ziemlich sicher hervorgeht, dass als Primärakt eine Sauerstoffabspaltung eintritt, so gelang es, dieses Resultat dadurch zu sichern, dass auch das andere Bruchstück: *o*-Nitrosobenzaldehyd festgestellt werden konnte. Eine gesättigte Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd und Pyrogallol in Tetrachlorkohlenstoff wurde 15 Minuten bestrahlt. Danach wurde mit heissem Wasser ausgeschüttelt, wodurch das Pyrogallol wegen seiner Unlöslichkeit in heissem Wasser abgetrennt wird. Nach dem Erkalten der wässerigen Lösung fällt der in kaltem Wasser fast unlösliche *o*-Nitrobenzaldehyd aus, und nur *o*-Nitrosobenzaldehyd bleibt gelöst. Nach Filtration der Lösung wurde mit etwas *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt. Schon nach kurzem Schütteln fiel ein flockiger, rotbrauner Niederschlag aus, der nach Bamberger und Fodor[1]) aus *o*-Nitrosobenzaldehyd-*p*-Nitrophenylhydrazon besteht. Die Flocken lösen sich nach Zusatz von etwas Alkohol mit gelber Farbe und geben mit wenig verdünnter Kalilauge eine violettrote Färbung. Da die beschriebene Reaktion nach Bamberger für *o*-Nitrosobenzaldehyd charakteristisch ist, erscheint die Bildung von *o*-Nitrosobenzaldehyd und damit die Photodissoziation von *o*-Nitrobenzaldehyd in Sauerstoff und *o*-Nitrosobenzaldehyd bewiesen. Es muss noch betont werden, dass es sich um einen photochemischen Vorgang handelt; denn eine Einwirkung von *o*-Nitrobenzaldehyd auf Pyrogallol im Dunkeln findet nicht statt.

Man muss ferner annehmen, dass der Vorgang keineswegs intramolekular verläuft; denn wenn der Sauerstoff in der Wirkungssphäre des Moleküls verbliebe, könnte er nicht mit dem Pyrogallol reagieren. Damit eröffnet sich eine sehr einfache Möglichkeit, die zu kleine Quantenausbeute zu deuten. Wenn man nämlich annimmt, dass der Sauerstoff völlig aus dem Molekül losgelöst wird, was schon durch die kontinuierliche Absorption im ultravioletten Spektralgebiet wahrscheinlich gemacht wird, so entscheiden über den Fortgang der Reaktion die Gesetze der Molekularkinetik. Danach kann der Sauerstoff sowohl an dieselbe Stelle zurückkehren, also rekombinieren, als auch zu der Aldehydgruppe übergehen und damit *o*-Nitrosobenzoesäure bilden. Da bei der Bestimmung der Quantenausbeute nicht der

[1]) Bamberger und Fodor, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3328. 1910.

abgespaltene Sauerstoff gemessen wurde, sondern die erst sekundär entstandene *o*-Nitrosobenzoesäure, ist die zu kleine Quantenausbeute gut verständlich.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion.

Es war hierfür zunächst eine geeignete Methodik ausfindig zu machen, um den Aldehyd unter möglichst weitgehender Ausschaltung aller vielleicht störender Einflüsse zu bestrahlen. Als Lösungsmittel kam das in früheren Arbeiten häufig verwendete Aceton nicht in Frage, da wegen seiner eigenen, sehr verwickelten photochemischen Umsetzung nicht feststeht, dass es sich nicht irgendwie an der Reaktion beteiligt. Besonders geeignet erscheint dagegen Hexan, weil es wegen seines paraffinähnlichen Charakters wahrscheinlich nicht reagiert. Da aber nach vielen vergeblichen Versuchen sich die Verwendung von Hexan wegen der zu geringen Löslichkeit der gebildeten *o*-Nitrosobenzoesäure als unmöglich erwies, ein anderes geeignetes Lösungsmittel jedoch nicht zur Verfügung stand, versuchten wir, Lösungsmittel zu vermeiden, und wählten den Weg der Bestrahlung von geschmolzenem *o*-Nitrobenzaldehyd. Der geschmolzene (wie auch der feste) *o*-Nitrobenzaldehyd ist ein relativ günstiges Lösungsmittel für die bei der Bestrahlung gebildete *o*-Nitrosobenzoesäure. Durch Bestrahlung von geschmolzenem *o*-Nitrobenzaldehyd in elektrisch geheizten Quarzküvetten konnten wir mühelos Säurekonzentrationen von 2% erreichen, ohne dass eine Trübung der Lösung eintrat.

Zur Bestimmung der gebildeten Säure wurden im Anschluss an frühere Arbeiten zunächst Leitfähigkeitstitrationen durchgeführt. Aus eingewogenen Mengen *o*-Nitrobenzaldehyd und *o*-Nitrosobenzoesäure wurden Schmelzen hergestellt, diese in reinem Alkohol gelöst und nach Verdünnen mit dem halben Volumen Leitfähigkeitswasser konduktometrisch titriert. Die Titrationen ergaben jedoch an der erwarteten Stelle keinerlei Maximum, so dass ein anderer Weg eingeschlagen werden musste. Bei den Titrationen war versuchsweise Phenolphthalein zugegeben worden, und wider Erwarten konnte trotz der Eigenfarbe der Lösung der Farbumschlag gut erkannt werden. Er trat auch nach Abzug eines konstanten Blindverbrauches stets an der richtigen Stelle auf. Zahlreiche Probetitrationen mit verschiedenen Säurekonzentrationen ergaben den richtigen Wert (Fehler im Mittel $\pm 2\%$).

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurde eine umfangreiche Apparatur entwickelt (Fig. 5), die gestattete, unter konstanten Bedingungen lange Zeit hindurch zu bestrahlen. Die Lichtquelle Q, eine Hanauer Quarzquecksilberlampe, wurde aus einer grossen Akkumulatorenbatterie betrieben, die eine ausreichende Konstanz gewährleistete. Strom und Spannung am Brenner wurden fortlaufend gemessen. Als Bestrahlungsgefäss diente eine dosenförmige Quarzküvette mit kapillaren, durch luftdicht aufgeschliffene Hütchen verschliessbaren Ansätzen. Diese Küvette wurde in einer doppelwandigen Kammer fixiert, die durch umlaufendes Wasser erwärmt

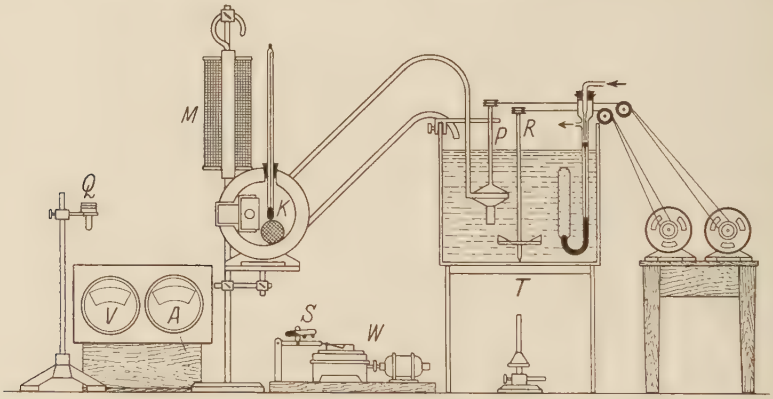


Fig. 5.

wurde. Ein grosser, mit einem elektrischen Flügelrührer R intensiv gerührter Thermostat T lieferte mittels einer schnellaufenden Schleuderpumpe P das Heizwasser. Orientierende Absorptionsmessungen hatten ergeben, dass die Reaktionsschicht in der Schmelze weniger als 1 mm dick ist. Da jedoch mit steigender Temperatur die Absorptionsbanden im allgemeinen flacher werden, wurde die Schicht 10 mm dick gewählt, so dass stets die gesamte Energie absorbiert wurde. Damit war die absorbierte Energie der eingestrahlten gleich. Um Störungen durch Verarmung auszuschliessen, war eine Rührung des Küvetteninhaltes erforderlich. Dabei war Bedingung, dass die Luft von der Schmelze abgeschnitten und die Anwesenheit von Quecksilber vermieden war. Die Erfüllung dieser Forderungen gelang durch eine magnetische Rührung. In die Küvette wurden kleine Eisenspänchen gegeben. Diese waren, um eine Mitwirkung des Eisens an der Reaktion auszuschliessen, in Glas eingeschmolzen. Ausserhalb der

Kammer befand sich ein Magnet M von 10000 Windungen, der alle 4 Sekunden einen kurzen Stromstoss erhielt und so die Eisenspäne in der Küvette anzog und wieder fallen liess. Als Kontaktgeber diente ein Quecksilber-Vakuumschalter S, der durch ein elektrisch getriebenes Laufwerk W in geeigneter Weise gekippt wurde. Dieser Rührapparat erwies sich einem Dauerbetrieb bei starker Belastung vollkommen gewachsen. Die Apparatur arbeitete stundenlang ohne Aufsicht, wobei die Temperatur in der Bestrahlungskammer mit $\pm 0{\cdot}2°$ konstant blieb. Um ein Wärmegleichgewicht zu fördern und die Umgebung vor der Bestrahlung zu schützen, war die ganze Einrichtung in einem grossen Papphaus aufgestellt. In der Temperierkammer K befand sich, um Fehler durch eine möglicherweise vorhandene Dunkelreaktion auszuschliessen, stets auch noch eine Dunkelprobe. Vor Beginn des Versuches liessen wir die Apparatur einlaufen und die Lampe einbrennen; eine völlige Konstanz war nach 2 bis 3 Stunden erreicht. Dann wurde 5 Stunden hindurch bestrahlt. Nach der Bestrahlung wurden beide Proben zu 50 cm^3 in 96 %igem Alkohol gelöst und mit 0·1 norm. $NaOH$ gegen Phenolphthalein titriert. Der Laugenverbrauch der Dunkelprobe war bei allen Versuchen derselbe. Eine Dunkelreaktion findet demnach auch bei höheren Temperaturen nicht statt. Um Fehler durch ungleiche Vorbehandlung zu vermeiden, wurden alle Temperaturversuche mit Teilen ein und derselben Materialcharge gemacht. Die Versuche wurden in zwei Reihen mit steigender Temperatur ausgeführt, so dass ein Nachlassen der Lampe keinen Fehler in der Neigung der Kurven, sondern nur eine Parallelverschiebung verursachen konnte. Tabelle 4 zeigt, dass die Umsätze mit steigender Temperatur monoton abnehmen. Hierzu muss bemerkt werden, dass die Abnahme des Umsatzes mit steigender Temperatur sicher reell ist. Der häufig gemachte Fehler[1]), dass die Ergebnisse auf gleiche eingestrahlte und nicht auf gleiche absorbierte Energie bezogen wurden, ist durch die experimentelle Anordnung vermieden worden. Wenn nämlich nicht alles eingestrahlte Licht absorbiert wird, kann ein Temperaturkoeffizient kleiner als Eins leicht dadurch vorgetäuscht werden, dass bei höheren Temperaturen weniger Licht absorbiert wird, da die Absorptionsbanden flacher werden und nach dem Langwelligen wandern. Wir wählten daher die Schichtdicke zehnmal so gross als nötig war, um bei der niedrigsten Temperatur

[1]) W. Noddack, Handb. d. Physik, Bd. 23/I, S. 348.

alles Licht der wirksamen Wellenlängen zu absorbieren. Damit ist selbst bei starker Verflachung der Banden die Gewähr für vollständige Absorption gegeben. Eine Wanderung nach dem Langwelligen aber kann in diesem Falle höchstens einen Fehler im entgegengesetzten Sinne erzeugen. *o*-Nitrobenzaldehyd besitzt, wie schon erwähnt, im Ultravioletten ein kontinuierliches Absorptionsspektrum. Wenn nun die langwellige Grenze mit steigender Temperatur nach den längeren Wellen wandert, so kann höchstens mehr Licht absorbiert werden. Zur Deutung der Abnahme der Ausbeute an *o*-Nitrosobenzoesäure mit steigender Temperatur kann man im Anschluss an die oben entwickelten Vorstellungen über den Mechanismus der Reaktion annehmen, dass der Rekombinationsvorgang einen etwas grösseren Temperaturkoeffizienten aufweist als die zur *o*-Nitrosobenzoesäure führende Reaktion. Dann würden auch die Temperaturversuche eine Stütze für unsere Anschauungen über den Reaktionsmechanismus bilden.

Tabelle 4.

1. Reihe		2. Reihe	
45·5°	15·1 mg	45·7°	14·8 mg
50·7°	14·3 mg	52·7°	14·5 mg
55·5°	14·3 mg	—	—
59·7°	13·6 mg	62·1°	13·6 mg
70·0°	13·2 mg	—	—

Zusammenfassung.

Die eingangs erwähnten Deutungen für die zu kleine Quantenausbeute der photochemischen Umwandlung von *o*-Nitrobenzaldehyd zu *o*-Nitrosobenzoesäure werden diskutiert.

Die Messungen der Absorption im ultraroten Spektralgebiet bei verschiedenen Temperaturen ergaben, dass keine Anhaltspunkte für die Annahme vorliegen, der *o*-Nitrobenzaldehyd sei ein Gemisch zweier Tautomerer. Er ist vielmehr als einheitlicher Körper anzusehen.

Die Beobachtung des Dichroismus von *o*-Nitrobenzaldehydkristallen bei den Wellenlängen 436 und 405 mμ dürfte die Abhängigkeit des Umsatzes in Kristallen von der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes erklären.

Orientierende Messungen ergaben, dass weder ein nennenswerter lichtelektrischer Effekt noch eine Fluorescenz vorliegt.

Die Versuche über den Primärvorgang ergaben, dass das Licht eine Dissoziation des *o*-Nitrobenzaldehyds hervorruft. Dies führte zu

einer neuen Anschauung vom Mechanismus der Reaktion: Der Vorgang verläuft nicht intra- sondern intermolekular. Die Spaltstücke, die bei der als Primärereignis auftretenden Photodissoziation entstehen, vereinigen sich entweder zu *o*-Nitrosobenzoesäure oder bilden durch Rekombination *o*-Nitrobenzaldehyd. Die Annahme eines solchen Mechanismus gibt eine einfache Erklärung für die zu kleine Quantenausbeute. Doch soll betont werden, dass daneben noch andere Gründe, insbesondere Energiedissipation, vorliegen können.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion wurde zwischen 45° und 70° kleiner als Eins gefunden.

Die Untersuchung wurde im Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin ausgeführt. Herrn Prof. W. Friedrich bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein dauerndes Interesse und seinen Rat bei der Durchführung der Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Ebenso möchte ich dem Oberassistenten Herrn Dr. H. Schreiber für stete Förderung meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Auch der I. G. Farben A. G. sei für die Überlassung grösserer Mengen *o*-Nitrobenzaldehyds bestens gedankt.

Lebenslauf.

Am 12. Juli 1911 wurde ich, Karl Günther Arthur Zimmer, zu Breslau als Sohn des am 11. Juni 1929 verstorbenen Ministerialamtmanns Arthur Zimmer und seiner Ehefrau Elsa, geb. Geipel, geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Ostern 1917 wurde ich in das Gymnasium zu St. Elisabeth in Breslau aufgenommen, das ich jedoch am 12. Juni 1917 wieder verließ, weil meine Eltern nach Berlin verzogen. Hier trat ich in das Helmholtz-Realgymnasium in Berlin Schöneberg ein, das ich bis zur Ablegung der Reifeprüfung am 5. März 1929 besuchte. Am 10. Mai wurde ich bei der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikuliert und am 13. Mai bei der Philosophischen Fakultät inskribiert. Neben dem Besuch von Vorlesungen an der Universität nahm ich vom Sommersemester 1930 bis zum Wintersemester 1931/32 als Gast an Vorlesungen und Übungen der Fakultäten für allgemeine Wissenschaften und für Stoffwirtschaft an der Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg teil. Nach Beendigung meiner Studien auf dem Gebiete der Physik, Chemie und Philosophie wurde ich am 17. Mai 1933 exmatrikuliert.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.